

わが国でのチタン材料研究の動向とその課題

Present Status and Future Trends of Research Activities on Titanium Materials in Japan



河 部 義 邦^{*)}
Yoshikuni KAWABE

抄 録

本技術展望では、最新の統計資料に基づくわが国とその対局に位置する米国とのチタン産業構造との比較から、わが国チタン産業の特徴とその抱える問題点を明確にした。そして、それを解決するための全体像を提案するという視点から、耐食材料と高比強度材料の二分野に大別して、研究課題を具体的に示した。また、将来展望に資するという意味あいから、チタン合金比率の拡大、材料二極化や新はん用合金開発などで表現される新しい潮流のについても詳述した。本稿のねらいは、わが国でのチタン産業の現状認識を深め、将来展望の議論の活発化を図ることにある。

Abstract

The special market circumstance and related problems for the titanium industry in Japan are shown clearly in this article, by comparing the latest market statistics in Japan and in the USA. In order to solve those problems, research subjects are proposed into two major areas of corrosion resistant and high specific strength materials. Special attention is also paid to the new trends, such as increasing the ratio of titanium alloys, material system separation into two directions and a new widely used alloy development. An aim of this article is to deepen an understanding of present situation of titanium industry in Japan and to have active discussion on its future direction.

1. はじめに

わが国では、米国でのチタン産業発足のわずか4年後の1952年にはスポンジチタンの国産化に成功し、1954年には展伸材の工業生産をも開始させた。その後は、緩やかではあるが着実に進展し、1990年代後半にはスポンジチタンは24 000t、展伸材は13 000tを生産する規模にまで成長した。

わが国のチタン研究動向については、既に西村¹⁾の報告があり、またごく最近、諸石²⁾による市場開拓と関連づけた詳細な報告がある。そこで、本技術展望では、最新の統計資料に基づき、わが国とその対局に位置する米国でのチタン産業構造との比較から、わが国のチタン産業の特徴³⁾を明確にする。そして、その解析からわが国のチタン産業が抱える問題点を提示し、それを解決するための方向性というマクロな視点から研究課題を提案したいと考えている。

すなわち、本稿のねらいは、産業構造の掌握、及び産業と研究動向との関係の考察を援用して、今後の研究課題の全体像を、耐食材料と高比強度材料の二分野に大別して提示することにある。その際、表題ではわが国と冠されているが、研究動向をわが国に限定すると研究全体の流れの把握が困難になるので、世界全体の流れの中でわが国での成果に力点を置く立場から記述する。

2. わが国チタン産業の特徴と課題

表1に、わが国でのスポンジチタン、インゴット、展伸材の生産及び出荷量の1998年実績を示す。また、表2⁴⁾に、米国での材料、形状別出荷割合の1998年実績を示す。出荷量は示されていないが、他で公表された統計⁵⁾によると、1997年展伸材出荷量は34 200tで、わが国の約2.5倍の生産規模である。

^{*)} 千葉工業大学金属工学科 非常勤講師 工学博士
茨城県つくば市東光台2-16-1 ☎300-2635 ☎(0298)47-6761

表1 わが国でのスポンジチタン、インゴット、展伸材の生産及び出荷量の1998年実績(日本チタン協会統計 単位: t)

スポンジ チタン	生産量		24 180	
	出荷量	総量	23 819 (100%)	
		内需	15 188 (63%)	
		輸出	8 630 (37%)	
インゴット	生産量	総量	17 639 (100%)	
		純チタン	15 463 (83%)	
		チタン合金	2 176 (17%)	
展伸材	用途別 出荷量	総量	12 740 (100%)	
		内需 計	6 146 (48%)	(100%)
		非航空機分野	4 678 (37%)	(76%)
		航空機分野	567 (4%)	(9%)
		販売業者	901 (7%)	(15%)
		輸出	6 594 (52%)	
	材料別 出荷量	純チタン	11 628 (92%)	
	チタン合金	1 112 (8%)		

表2 米国でのチタン材料についての材料、形状別出荷割合の1998年実績(RTI調査)

材料別 割合(%)	純チタン	チタン合金					
		near α		$\alpha + \beta$		β	
	全等級	6242S	他	Ti6-4	他	10-2-3	他
割合(%)	26	3	2	56	9	3	1
形状別 割合(%)	ビレット		板		棒		鋳造品
	44		40		14		2

上記の統計などから、わが国のチタン産業は次のような特徴がある。

- 1) 輸出依存体質 スポンジチタンは、生産量の約1/3、展伸材では約半量が輸出されている。
 - 2) 純チタン偏重体質 展伸材の材料別分類では、純チタンが92%を占め、チタン合金は8%に過ぎない。また、内需の用途別分類では、航空機分野は9%で、大半は非航空機分野で利用されている。
- 一方、米国のチタン産業は次のように表現される。

- 1) チタン合金偏重体質 材料別分類では、チタン合金が74%を占め、純チタンは26%に過ぎない。特に、Ti-6Al-4V合金が全体の56%の寡占状態にある。
- 2) 航空機用途依存体質 民間及び軍用航空機用途が75%を占めている。しかも、その75%がTi-6Al-4V合金が占めるはん用合金である。

両国間でのチタン産業構造の違いは、基本的には航空機産業の規模の違いに起因するものである。わが国の産業構造は米国と対照的な立場にあるにも拘わらず、研究動向を見ると報告は合金に関するものが圧倒的に多い。この産業と研究の乖離が、チタン工業が抱える問題点の一つである。

しかし、この乖離はチタンに限られた問題ではなく、素材開発に共通するものである。例えば、鉄鋼でも普通鋼が製品の大半を占めた時代に、研究は特殊鋼など高級鋼に集中していた。しかし、この乖離は、次のような高級鋼製造技術の開発により、見事に生かされている。わが国の粗鋼生産量は1970年代の半ばまで急速に伸びたが、それ以降は年産1億t前後に停滞している。その中で、自動車、造船など多くの産業分野でIF鋼、TMCP鋼など高級鋼の使用比

率が普通鋼を置換して着実に増加している。

従って、チタン材料においても、純チタン偏重体質を改善するという観点から、合金比率を高める模索が必要不可欠であると考ええる。この提案には、現在の姿は、先輩たちがチタン産業を発足させた当初の意図とは違ったのではないかという思いが強いからでもある。しかし、ここでチタンと鉄鋼との違いが出てくる。基本的には、純チタンは耐食材料であり、チタン合金は高比強度材料である。そのため、合金比率の増加は、純チタンをチタン合金が置換して実現する性格のものではなく、高比強度材料としての利用分野の拡大によってのみ実現すべき課題である。具体的な対応策は、大変困難なことではあるが、純チタンの用途開発で世界を先導したように、チタン合金の新規用途を航空機分野以外でも開拓することにある。更に、現在の純チタン偏重の単線路線では、材料技術の高度化及び多様化の観点から、長期的な産業競争力の維持に不安があることを指摘したい。

次に、輸出依存体質については、スポンジチタンは世界中で4か国のみで製造され、展伸材製造の可能な国が限定されている偏在供給体制下では、この体質は当分維持されねばならない。しかし、米国との間の関税格差が示す貿易摩擦の存在は、良質で低価格の製品を世界に供給すれば必ず生じる問題であり、製品が市場に過剰に供給されることの反映でもある。上記したように、技術の高度化を図り、新用途を開発するとともに、適正な製品シェアを思考する感覚を世界的視野から磨く以外に、具体策はないといえよう。

次に、耐食材料と高比強度材料とに大別し、研究動向を概説して問題点を指摘し、今後の課題を提案する。

3. 耐食材料としてのチタン材料

他材料との比較でチタンの耐食性の位置づけは、Sternら⁶⁾により1960年に整理され、その後若干補足された図1⁷⁾に、良く示されている。

ステンレス鋼に比較して、純チタンは海水程度の環境下では完全な耐食性を示す。また、孔食は起こらない。しかし、苛酷な環境下での隙間腐食は生じるので、その耐食性を高めるためTi-0.15Pd合金が開発され、更にその高価格になる欠点を改善するためTi-0.3Mo-0.8Ni合金が開発された。その課程で、析出物の電気化学的な特性に依存する特異な耐食性改善機構が解明され、表3に示す3合金⁸⁻¹⁰⁾が、低コスト化を指向した合金として、わが国で開発されている。また、高価なPdに換わってRuを添加する手法も広まっている。

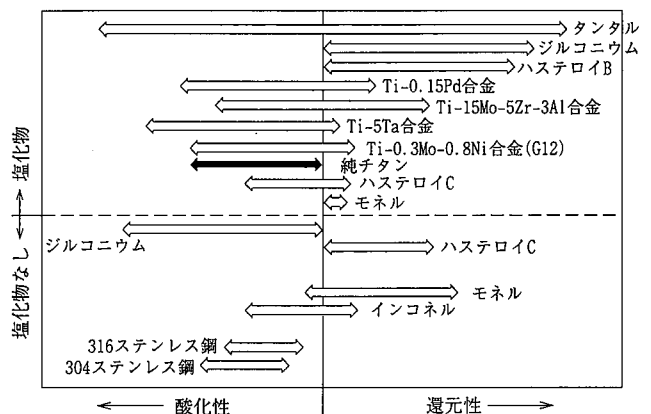


図1 各種金属材料の耐食領域

表3 わが国で開発された耐隙間腐食チタン合金の組成(wt%)

名 称 (開発機関)	Ni	Cr	Co	Pd	Ru	O	N	H	Fe	Ti
TICOREX (日鉱金属)	0.5	-	-	-	0.05	0.05	0.007	0.001	0.03	残
SMI-ACE (住友金属)	-	-	0.3	0.05	-	0.20	0.05	0.013	0.20	残
AKOT (神戸製鋼)	0.4	0.15	-	0.01	0.02	0.06	0.003	0.002	0.03	残

一方、多量のMo, W, Zr, Nb, Ta添加が、還元性・塩化物環境下での耐食性改善に有効であることが明らかにされ、Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si合金など¹¹⁾が開発されている。更なる耐食性の改善は、生体材料の項で述べるNb, Ta, Zrなどの添加量を高めた合金、Zr基、Ta基合金、表面被覆処理に期待し、純チタンの耐食性を高める方向での対策は、一応整えられていると考える。

それに対して、純チタンとステンレス鋼との間を占める領域での耐食性が問題である。ステンレス鋼の側では、耐海水性ステンレス鋼の開発など、耐食性の改善を図る研究開発が積極的に進められている。一方、純チタンの側では耐食性は十分で、価格のみが問題である。この競争での棲み分け限界を、チタン有利な方向に引き寄せ、チタンの耐食材料としての需要の拡大努力も必要であろう。現在でも、純チタンは土木、建築などの分野に徐々に進出はしているが、過剰品質の問題が言及されている。この指摘には、他の素材と同様な更新需要への期待と、高価格による初期コストの競争力、の二つの問題が含まれている。

勿論、低コスト化を図るため、安価な原材料の使用や経済的なプロセスの採用は、現在でも試みられているが、ステンレス鋼と競争するには、まだ不十分な状況にある。一方、更新需要を期待するため、単純に純チタンの特性劣化を図ることも採択すべき方策ではないことは当然である。しかし、価格低減と特性低下の共存が可能な方策は、十分議論に値し、これこそが過剰品質問題に対する具体的対応策であると考えている。

この方策は、優れたチタンの特性を損なうものとして、嫌悪感を示す意見も多い。しかし、通常素材では、価格と特性とは相反関係にあることの方が多いので、経済道徳に反する方法でもない。繰返しになるが、あくまでも高価格高品質に対して低価格低品質の製品が製造可能な場合に限られると考えている。そして、その前提条件として、低コストで品質可変のスポンジチタンを供給できる革新的製造技術の開発が必要である。

著者がこの提案に拘るのは、上記の研究分野を、チタン材料二極化の主要分野として位置づけるからである。非航空機分野での新規需要を開拓するため、材料二極化の必要性が強く主張されているが、何をどのように二極化するのかの具体性は見えてこない。二極化は高比強度材料だけの問題ではなく、耐食材料においてもその可能性を模索する必要はある。しかし、上記研究分野の必要性については、容易に結論は出ないであろう。ただし、今後さらに議論されるべき課題ではあると確信する。

4. 高比強度材料としてのチタン材料

4.1 常温用高比強度合金

常温近傍で用いられる合金では、表4¹²⁾に示す方向で高強度化が

達成されている。まず、 α 型合金において、O, Alなどの固溶強化により高強度化が図られたが、脆化により制限を受けた。そこで、 β 相を利用する $\alpha + \beta$ 型合金が開発され、細粒化強化やtransformed β 相での強化などを利用して高強度化が図られた。このtransformed β 相での強化を全面に及ぼすという観点から β 型合金が開発され、析出強化と加工強化を積極的に利用して高強度化が進められ、わが国において最高強度2 000MPaが達成¹³⁾されている。その際、基質調整の必要性和重要性が強く指摘^{13, 14)}されている。

最近、固溶強化の α 型と $\alpha + \beta$ 型合金を対象として、引張強度に及ぼす合金元素添加の影響が次式の強化のためのAl当量とMo当量式の和として表されることが提示¹⁵⁾された。

$$[Al]_{eq}^s = \%Al + \%Sn/2 + \%Zr/3 + 20[\%O] + 33[\%N] + 12[\%C] + 3.3[\%Si] \quad (1)$$

$$[Mo]_{eq}^s = \%Mo + \%Mn + \%V/1.7 + \%Cr/0.8 + \%Fe/0.7 + \%Nb/3.3 \quad (2)$$

$$\rho_u = 235 + 60[Al]_{eq}^s + 50[Mo]_{eq}^s \text{ (MPa)} \quad (3)$$

(1)の強化のためのAl当量式には、中性元素のZrと β 相形成元素のSiが含まれているのが特徴で、またO, Nの影響の大きいことが明示されている。これらの元素の強化作用は大きい、延性、靱性を損なう懸念もあり、利用には工夫が必要である。わが国では、経済的な合金を得る観点から、Ti-Fe-O-N系¹⁶⁾、Ti-Al-Fe系¹⁷⁾、Ti-O-Fe-Si系¹⁸⁾などの合金開発が積極的に進められている。また、チタン低コスト化の全体像を把握するため、4年にわたるフォーラム活動も展開され、その成果が報告書^{19, 20)}に纏められている。この分野は、原材料の供給体制の変遷と連動し、今後とも重要な研究課題であり続けると考えている。

ここで、材料二極化の要望に関連して、かなりの侵入型固溶元素を含有する上記合金の位置づけを明確にしておきたい。表5が、著者が提案するチタン材料構成の全体像である。周知のように、O, Nなどは侵入型固溶状態で存在するので、延性や靱性を損なうことなく添加可能な限界量を拡大できる。しかし、耐熱性に問題があるので、高温使用までを含めたはん用合金にはなり得ない。Ti-6Al-4V合金に対抗する観点から要望される新しいはん用合金は、使用温度から2合金に分けざるを得ないと考えている。表5は、まだ不十分な段階ではあるが、材料二極化の基本的な考え方であり、今後議論されるべき大きな課題であると考えている。

上記にも触れたように、高比強度材料は、常温強度とともに特殊な特性が必要とされる環境下で用いられる場合が多い。これを付加特性と総称し、表6¹²⁾にその代表例を、基本的な合金システムと改善内容として示した。なお、記載した合金システムは50年間の研究成果の蓄積を纏めた基本システムであり、これをベースとして更に合金元素が添加されて個々の合金システムが完結するという形での提示である。また、耐食性については既に述べたので、表6には含

表4 チタン合金における常温強度高強度化の展開

引張強度: MPa	500	1 000	1 500	2 000
合金の種類	← α 合金 →			
	← $\alpha + \beta$ 合金 →			
	← β 合金 →			
利用する強化機構	固溶強化	細粒化強化 複相強化	析出強化	加工強化

表5 高比強度合金における付加特性改善の動向

付加特性の種類	基本合金システム	改善内容
耐熱性	Ti-Al-Si Ti-希土類元素酸化物, 硼化物	耐酸化性, クリープ強度 耐用温度向上
耐食性	Ti-Pd, Ru Ti-Mo-Ta-Nb	耐隙間腐食性 非酸化性環境耐食性
耐摩耗性	Ti-TiC Ti-TiB	粒子分散組織制御
生体適合性	Ti-(Zr)-Nb-Ta β型合金化	毒性元素の排除 低弾性率化
加工性	β型合金化 Ti-希土類元素硫化物 Mo当量制限	冷間加工可能 快削性 溶接性向上

表6 チタン材料の全体像と次世代はん用合金の位置づけ

	はん用材料系	特殊材料系
耐食材料	純チタン	耐食合金
高比強度材料		
航空機用途	Ti-6Al-4V 合金	耐熱合金
非航空機用途	高酸素系 α, α + β 合金 次世代はん用合金	耐熱耐摩耗合金

めるが以下では触れない。

4.2 耐熱合金

耐熱性の改善, 特に耐用温度の上昇は, チタン合金が航空機ジェットエンジン用材料として用いられるため, 強く要望されている分野である。Alによる耐酸化性及び微量Si添加によるクリープ強度の改善を基本指針として, 英国と米国とで耐用温度の上昇競争が展開され, 約20年前英国でIMI834, 米国でTi-1100が開発され, 耐用温度は600℃に達した²¹⁾。わが国では, この分野の研究はほとんど行われなかった。

ところが, 1998年量産自動車のエンジン排気バルブにチタン合金が採用され²²⁾たのを発端として, 耐熱合金の研究が活発になった。この耐熱合金は, 粉末冶金プロセスを採用して, TiB粒子を分散させたチタン基MMCである。この例からも示唆されるように, 組成制御による耐熱性の向上は上記2合金での約600℃で飽和しており, 更なる向上は析出物や分散物と基質組成との組み合わせによる強化に期待²³⁾が寄せられている。特に, 中国では希土類元素酸化物²⁴⁾と炭化物, わが国では硼化物に研究が集中している。

上記のような, 基質の固溶強化と分散粒子を組合わせたMMCの開発は, 耐熱合金研究の緊急な課題であり, 更なる耐用温度の上昇は金属間化合物材料や繊維強化型複合材料に引き継がれることが期待される。

4.3 耐摩耗合金

チタン合金の最大の欠点は, 耐摩耗性が劣り機械部品の摺動部への適用が制限されることである。この欠点を克服するため, 多くの表面処理の適用が試みられているが, 合金自体に耐摩耗性を付与する試みも進められている。

その基本的な考え方は, 硬質な分散粒子と比較的軟質な基質の組み合わせ及び粒子と基質界面の密着性の向上, の2点にある。わが国では, つぎの二つの研究がある。一つはTi-6Al-4V合金溶湯にCr炭化物を添加して基質β相にTiCを分散させる方法²⁵⁾, もう一つは粉末冶金プロセスの焼結課程でTiBを内部発生させて均一に分散させ

る方法²⁶⁾である。いずれの方法でも, 粒子の体積率に応じて剛性も改善され, また後者では, 前項で説明したように, 基質組成との組み合わせにより, 耐熱性をも改善出来る。粒子分散型MMCの可能性は大きい²⁷⁾。

4.4 生体用合金

チタン合金は, ステンレス鋼やCo-Cr合金に比べて体液中での耐食性が優れ, 生体材料として徐々に浸透している。チタン合金では, はん用合金のTi-6Al-4V合金が広く用いられているが, Vの毒性が懸念されている。そこで, 毒性元素の排除と骨の剛性に近付けるための低弾性率化, の2点から生体用合金の開発が進められている。

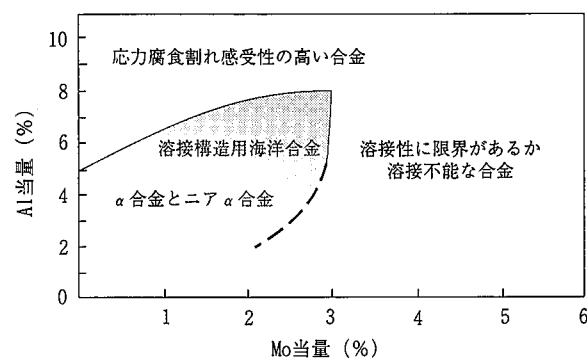
わが国で開発された合金では, Alの使用をも排した次の2合金が目される。一つは, α+β型合金のTi-15Zr-4Nb-4Ta系合金²⁸⁾である。もう一つは, β型合金のTi-29Nb-13Ta-4.6Zr合金^{29, 30)}である。現在は, まだTi-6Al-4V合金が主流で, その使用が禁止される段階には至っていないが, 生体適合性の観点から, いずれはこの種の合金が主流になる時代を迎えると思指されている。チタンの優れた生体適合性を生かすためにも, この分野の研究の更なる活発化が期待される。

4.5 高加工性合金

チタン合金は, 加工性に難点がある。特に, Ti-6Al-4V合金は冷間加工が大変難しい。そこで, 多くのβ型合金が開発³¹⁾された。わが国では, 1970年にTi-15Mo-5Zr-3Al合金³²⁾が開発され, 高強度高耐食性を備えた合金の先鞭として注目されている。また, β相の割合を高めたβrich α+β型合金の開発も模索され, 超塑性発現温度を低温側に移行して加工性を改善したTi-4.5Al-3V-2Fe-2Mo合金³³⁾が開発されている。

また, 切削性を改善するため, 希土類元素とSを同時に添加して, 硫化物として析出させて快削性を付与する手法³⁴⁾も開発されている。

チタン材料は, 一般に溶接性の優れた材料である。しかし, チタン合金が海洋環境下で大型構造物として用いられる時代を迎えると, 鉄鋼材料で経験してきたような溶接部での割れや環境脆化などの溶接性の問題が顕在化する。欧米³⁵⁾, ロシア³⁶⁾はすでにその時代を迎え, 図2³⁷⁾に示すような合金開発や溶接部の信頼性評価が盛んに行われている。わが国では, 海洋環境下ではまだ純チタンが用いられる段階に過ぎないが, 合金比率の増大を図る意味からも, 今後



$$[\text{Mo}]_{\text{eq}} = [\text{Mo}] + \frac{[\text{V}]}{1.5} + \frac{[\text{Nb}]}{3.6} + \frac{[\text{Ta}]}{5.0} + \frac{[\text{W}]}{2.5} + 1.25[\text{Cr}] + 2.5[\text{Fe}] + 1.7[\text{Co}] + 1.25[\text{Ni}]$$

$$[\text{Al}]_{\text{eq}} = [\text{Al}] + \frac{[\text{Sn}]}{3} + \frac{[\text{Zr}]}{6} + 10[\text{O}_2] + 16.4[\text{N}_2] + 11.7[\text{C}] + 3.3[\text{Si}]$$

図2 海洋環境下で用いられる溶接構造用チタン合金

最も期待される分野であり、またチタン産業の技術力と競争力が問われる分野でもある。重要な研究分野になることを強調したい。

5. おわりに

本稿では、わが国チタン産業の特異性、産業と研究との乖離の問題などを検討した後、チタン研究の動向を述べ、その課題を具体的に提示した。また、チタン合金比率の拡大、過剰品質、材料二極化や新はん用合金などで表現される新しい動向についても、議論を活発にしたいという気持ちからやや詳しく述べた。その反面、研究動向については、材料という面からの記述に比べて、プロセスという切り口の扱いは十分ではなかったという反省はある。最後に、本稿によりチタン産業の置かれている立場の認識を深め、その将来についての議論が喚起されることを願っている。

参考文献

- 1) Nishimura, T.: Metallurgy and Technology of Practical Titanium Alloys. Edited by Fujishiro, S., Eylon, D., Kishi, T., TMS, 1994, p.3-8
- 2) 諸石大司: 材料, 49 (10), 1133 (2000)
- 3) 河部義邦: 金属, 70 (2), 149 (2000)
- 4) Eylon, D., Seagle, S. R.: Titanium '99: Science and Technology. Proceedings of 9th World Conference on Titanium. 2000, p.37-47
- 5) 西村 孝: 金属, 68 (8), 727 (1998)
- 6) Stern, M., Bishop, C. R.: Trans. ASM, 52, 239 (1960)
- 7) 鈴木敏之, 森口康夫: チタンのおはなし. 東京, 日本規格協会, 1995, 98p
- 8) 滝 千博, 作山秀夫: 鉄と鋼, 81 (10), 1013 (1995)
- 9) 北山司郎, 志田善明: 鉄と鋼, 77, 1495 (1991)
- 10) 上田啓司, 杉崎康昭, 屋敷貴司, 佐藤廣士: 鉄と鋼, 80, 99 (1994)
- 11) Schutz, R. W.: 文献1)の p.295-311
- 12) 河部義邦: 日本金属学会シンポジウム予稿チタンとその合金の新展開. 大阪, 2000-7, p.5-8
- 13) Ouchi, C., Suenaga, H., Kohsaka, Y.: Proceedings of 6th World Conference on Titanium. 1989, p.819
- 14) 牧 正志: までりあ, 37 (19), 31 (1998)
- 15) Kolachev, B. A., Ilyin, A. A., Volodin, V. A., Ryndenkov, D. V.: 文献4)の p.53-60
- 16) Fujii, H., Soeda, S.: Titanium '95: Science and Technology. Proceedings of 8th World Conference on Titanium. 1996, p.2309-2316
- 17) Fujii, H., Takahashi, K., Soeda, S.: 文献16)の p.2539-2546
- 18) 武村 厚: R & D 神戸製鋼技報, 49 (3), 49 (1999)
- 19) チタンにおける低コスト化材料学の可能性を探る—“チタン”フォーラム調査研究成果報告書一, 日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会“チタン”フォーラム, 1997
- 20) “耐環境高機能チタン材料”フォーラム調査研究成果報告書, 日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会“耐環境高機能チタン材料”フォーラム, 1999
- 21) 森口康夫: 材料科学, 34 (2), 90 (1997)
- 22) 斎藤 卓: チタン, 48 (2), 97 (2000) & 49 (1), 13 (2001)
- 23) Moiseev, V. N., Syisoyeva, N. V.: 文献4)の p.48-52
- 24) Lian, Z., Ju, D., Guozhen, L.: 文献4)の p.10-18
- 25) 高橋 涉, 岡田 稔, 志田善明, 桑山哲也, 坂上雅昭: までりあ, 34, 620 (1995)
- 26) 斎藤 卓, 古田忠彦, 高宮博之, 山口登士也: までりあ, 34, 611 (1995)
- 27) 萩原益夫: チタン, 49 (1), 7 (2001)
- 28) 岡崎義光: までりあ, 37 (10), 838 (1998)
- 29) 新家光雄: までりあ, 37 (10), 843 (1998)
- 30) 新家光雄: チタン, 49 (1), 3 (2001)
- 31) Eylon, D.: 文献1)の p.29-36
- 32) 大谷四聰, 西垣 実: 日本金属学会誌, 36 (1), 99 (1972)
- 33) Ouchi, C.: 文献1)の p.37-44
- 34) Kimura, A. et al.: SAE Technical Paper Series, 910425
- 35) Judy, Jr. R. W., Caplan, I. L., Imam, M. A., Rath, B. B.: 文献4)の p.398-413
- 36) Gorynin, I. V., Oushkov, S. S., Koudriavtsev, A. S.: 文献16)の p.1703-1710
- 37) Gorynin, I. V.: 文献4)の p.1-9